Condensationen und Metamorphosen

der

Phenylcrotonsäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

der mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

HUGO ERDMANN

aus Tilsit.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz

Schlauchgasse, 5.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552716_0080

SEINEM LIEBEN OHEIM

FELIX HOPPE-SEYLER

DOCTOR DER MEDICIN UND NATURWISSENSCHAFTEN, ORD. PROFESSOR DER PHYSIOLOGISCHEN CHEMIE AN DER UNIVERSITÆT STRASSBURG

in aufrichtiger Verehrung gewidmet

VOM VERFASSER.

Einleitung.

Vorliegende Untersuchung wurde in der Absicht unternommen, unsere Kenntnis über die Veränderungen, welche ungesättigte aromatische Säuren durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure erleiden, zu erweitern. Den Anlass dazu gab die Arbeit von E. Erdmann über die Einwirkung von Schwefelsäure auf die Zimmtsäure in der Wärme[1], die uns zum ersten Male über eine derartige Reaction Kenntnis gab, und deren Hauptergebnisse ich daher hier kurz anführe.

Durch Einwirkung von einer mit 1 vol. oder $1\,^1/_2$ vol. Wasser verdünnten Schwefelsäure erhielt E. Erdmann unter Abspaltung von Kohlendioxyd Distyrensäure und Distyrol nach den Gleichungen

$$1)\ 2\,C_9H_8O_2 = C_{17}H_{16}O_2 + CO_2$$
$$2)\ 2\,C_9H_8O_2 = C_{16}H_{16} + 2\,CO_2$$

Die Distyrensäure, amorph und sehr beständig, wird durch weiteres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr verändert. Das Distyrol, zuerst von E. Erlenmeyer erhalten[2], siedet bei 310—312°, liefert ein krystallisirtes Dibromid und zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf Siedetemperatur unter Bildung von Toluol, Styrol und Isopropylbenzol. Distyrensäure wie Distyrol liefern bei der Oxydation nur Benzoësäure.

Ob und inwieweit nach diesem Schema auch die Phenylcrotonsäuren sich zersetzen, das war die Aufgabe, welche ich mir stellte.

[1] Ann. Chem. Pharm. **216**, 179.
[2] Ann. Chem. Pharm. **135**, 122.

Die nachstehende Untersuchung wurde unter Leitung des Herrn Prof. Dr. R. Fittig im chemischen Institut der Universität Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich für die freundliche Unterstützung, welche er mir durch Rat und Tat in reichem Masse zu teil werden liess, meinen aufrichtigen und bleibenden Dank aus.

I. Phenylmethacrylsäure.

Die Phenylmethacrylsäure (von ihrem Entdecker Phenylcrotonsäure genannt) wurde zuerst von Perkin nach seiner bekannten Reaction aus Benzaldehyd, Propionsäureanhydrid und Natriumpropionat dargestellt[1]. Conrad und Bischoff, welche dieselbe näher untersuchten[2], benutzten zur Reinigung der Säure das schwerlösliche Baryumsalz.

Ich fand eine bequemere Darstellungsmethode, welche die Bereitung von Propionsäureanhydrid unnötig macht. Analog der in der Technik üblichen Zimmtsäure-Darstellung aus essigsaurem Salz und Benzalchlorid erhitzte ich fein gepulvertes bei 140° getrocknetes Natriumpropionat (4 Mol.[3]) mit Benzalchlorid (1 Mol.) 8—10 Stunden lang im Paraffinbade auf 150°. Die Reaction wurde in einem Kolben ausgeführt, durch dessen durchbohrten Stopfen ein etwa 1 m langes, dünnes Glasrohr ging, welches den Luftzutritt und damit die Benzoësäure-Bildung auf ein Minimum beschränken sollte. Die Masse bräunt sich ein wenig, und es findet eine gelinde Entwicklung von Kohlensäure statt.

[1] Journ. of Chem. Soc. 1877, **1**, 391.

[2] Ann. Chem. Pharm. **204**, 188.

[3] Die Reaction scheint bei Ueberschuss von Natriumsalz noch besser zu verlaufen. Bei der Zimmtsäuredarstellung wird ebenfalls ein bedeutender Ueberschuss von Acetat angewandt.

Der Process lässt sich durch folgende Gleichungen versinnlichen :

1) $C_6H_5-CHCl_2 + 2\,CH_3-CH_2-COONa$
$= C_6H_5-CHO + \begin{matrix} CH_3-CH_2-CO \\ CH_3-CH_2-CO \end{matrix}\!\!>O + 2\,NaCl$

2) $C_6H_5-CHO + CH_3-CH_2-COONa + (CH_3-CH_2-CO)_2O =$
$C_6H_5-CH=C\begin{matrix} CH_3 \\ COONa \end{matrix} + 2\,CH_3-CH_2-COOH$

Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser versetzt und Propionsäure sowie unzersetzt gebliebenes Bittermandelöl mit Wasserdämpfen abdestillirt. Dann wurde mit überschüssigem Natriumcarbonat behandelt, filtrirt, mit Salzsäure neutralisirt und das Baryumsalz der Phenylmethacrylsäure durch Chlorbaryum gefällt. Die daraus freigemachte Säure wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und schmolz dann constant bei 78°.

Perkin gab den Schmelzpunct der Säure zu 82° an; Conrad und Bischoff fanden denselben bei der durch Fällung als Baryumsalz gereinigten Säure zu 78°. Ich kann die Angabe der letzteren somit bestätigen.

Den sonstigen Angaben der genannten Forscher über das Verhalten der Säure und ihrer Salze möchte ich noch folgendes hinzufügen :

Indem ich zu der ursprünglichen alkalischen Lösung der Säure Salzsäure bis zur sauren Reaction fügte, erhielt ich eine verhältnismässig nur geringe Fällung, die aus kleinen weissen Krystallen bestand. Dieselben erwiesen sich als ein in Wasser nur mässig lösliches saures Natriumsalz der Säure. Die Erscheinung, dass einbasische organische Säuren im stande sind, saure Salze zu bilden, war meines Wissens bisher nur bei der Essigsäure bekannt.

Für Erkennung sowohl als für Reinigung der Säure ist ferner ihre grosse Krystallisationsfähigkeit aus einer Mischung von Chloroform und Ligroin von Interesse. Löst man dieselbe in Chloroform, fügt das gleiche Volumen Ligroin und einige Tropfen Wasser hinzu und lässt in einer Krystallisationsschale stehen, so scheidet sich nach dem Verdunsten des Chloroforms die in Ligroin schwerer lösliche Säure in langen, starken, büschelförmig vereinigten Nadeln ab, welche einen brillanten Diamantglanz besitzen. Sie enthalten Flüssigkeitseinschlüsse und sind vermutlich wasserhaltig. Man erhält dieselben auch aus ganz unreiner Säure.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Phenylmethacrylsäure.

Je 10 g Phenylmethacrylsäure wurden mit einem Gemisch von 40 ccm conc. Schwefelsäure und 60 ccm Wasser am Rückflusskühler erhitzt und im starken Sieden erhalten, bis sich nach dem Erkalten keine Krystalle von unveränderter Phenylmethacrylsäure mehr ausschieden (16—20 Stunden). Die Flüssigkeit trübt sich schon vor dem Sieden, und es tritt Kohlensäure-Entwickelung ein. Nach beendigter Reaction schwimmt ein etwas dickflüssiges Oel auf der Oberfläche.

Jetzt wurde genau so verfahren, wie E. Erdmann für das aus Zimmtsäure erhaltene Reactionsproduct angiebt. Der gesammte Kolbeninhalt wurde in Reagenzgläser geschüttet, die sich oben ansammelnde Schicht mit Aether verdünnt, mit der Saugpipette sorgfältig abgehoben und mit einer Lösung von Natriumcarbonat geschüttelt.

In der alkalischen Lösung erwartete ich eine Säure analog der Distyrensäure zu finden. Nach dem Abdampfen des gelösten Aethers und Filtriren wurde dieselbe mit Salz-

säure angesäuert. Es fiel jedoch nur eine ganz geringe Menge einer zunächst halbweichen Säure, welche sich als etwas verunreinigte Phenylmethacrylsäure erwies. In Ligroin-Chloroform gelöst, krystallisirte sie in den characteristischen, glänzenden Nadeln, welche nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol bei 78° schmolzen.

Das Reactionsproduct war also nur in der ätherischen Lösung zu suchen. Dieselbe wurde mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und, nach Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbade, das zurückbleibende Oel aus einer passenden Kugelröhre fractionirt. Das Thermometer steigt bis 315°, und nun geht die Substanz bis 325° über. Der gebildete Körper zeigt die Eigenschaften eines Kohlenwasserstoffes, dem ich den Namen Methronol beilegen will.

Methronol.

Durch wiederholtes Fractioniren gelang es nicht, das Methronol von ganz constantem Siedepunct zu erhalten, was wohl mit einer wenngleich geringfügigen Zersetzung zusammenhängt, die der Kohlenwasserstoff bei öfterem Erhitzen auf so hohe Temperatur erleidet. Zur Reindarstellung bot sich dagegen ein anderer Weg, welcher mit Erfolg eingeschlagen wurde. Das Methronol besitzt die für einen Körper von so hohem Siedepunct immerhin bemerkenswerte Eigenschaft, mit Wasserdämpfen mässig leicht überzugehen. Destillirt man nun das Rohproduct direct mit Wasserdämpfen und vereinigt die in dem Destillate verteilten Oeltropfen durch Schütteln mit Aether, so hinterlässt die ätherische Lösung ein Oel, welches ganz constant bei 322—323° siedet und aus reinem Methronol besteht.

Das so dargestellte Methronol erscheint als eine weingelbe Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruche. Dieselbe ist dünnflüssiger als das nicht durch Destillation

mit Wasserdämpfen gereinigte Product. Es erstarrt in einer Kältemischung nicht, wird aber dickflüssig.

Die Elementaranalyse ergab Zahlen, die für die empirische Formel C_9H_{10} stimmen.

0,1455 g Methronol lieferten 0,1120 g H_2O und 0,4889 g CO_2.

Berechnet für C_9H_{10} :		Gefunden :
C	91,52	91,63
H	8,47	8,55
	99,99	

Bei der Dampfdichtebestimmung stiess ich auf Schwierigkeiten, welche in einer teilweisen Zersetzung des Kohlenwasserstoffs ihren Grund hatten. Die Bestimmung wurde im Paraffinbade nach der Methode von Victor Meyer[1] ausgeführt, lieferte jedoch erst dann übereinstimmende Resultate, als ich mittelst zweier Thermometer, von denen das eine bis zum Boden, das zweite nur wenig in das Paraffin eintauchte, die Temperatur des Bades genau kontrollirte. Dieselbe durfte unten 350° nicht überschreiten und oben nicht unter 340° sinken. Angewandt wurden 0,10—0,15 g.

Berechnet für $C_{18}H_{20}$:	Gefunden :
D = 8,17	D_1 = 8,06
	D_2 = 8,00
	D_3 = 8,05

Dass die gefundenen Werte hinter dem berechneten etwas zurückstehen, ist wohl auf eine geringfügige Zersetzung des Methronols zurückzuführen, welche bei der hohen zur Bestimmung erforderlichen Temperatur sich einstellt.

Jedenfalls unterliegt es nach diesen Bestimmungen keinem Zweifel, dass die nach der Elementaranalyse für

[1] Ber. **11**, 2253.

das Methronol aufgestellte empirische Formel $C_9 H_{10}$ zu verdoppeln ist. Demnach lässt sich der Process der Methronol-Bildung durch folgende Gleichung illustriren:

$$2\ C_{10}\ H_{10}\ O_2 \quad = \quad C_{18}\ H_{20} + 2\ CO_2$$

Phenylmethacrylsäure. Methronol.

Verhalten des Methronols gegen Salpetersäure, Schwefelsäure und Brom.

In concentrirte Salpetersäure, die mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure versetzt war, — durch Anwendung von Salpetersäure allein wurden nur halbweiche Nitrirungsproducte erhalten, — wurde tropfenweise Methronol eingetragen und nach jedesmaligem Zusatz erwärmt, bis die Lösung unter heftiger Entwickelung roter Dämpfe erfolgte. Beim Erkalten des Säuregemisches scheidet sich das gebildete Nitroproduct in schnell zu einer spröden Masse erstarrenden Tropfen ab. Dasselbe wurde, um es von anhängender Säure zu befreien, mit Wasser in einer Reibschale zerrieben, gewaschen und getrocknet. So erhielt ich einen festen Körper von rein gelber Farbe, der jedoch nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Die meisten Lösungsmittel nehmen nicht sonderlich viel davon auf, und das nicht Gelöste zerfliesst zu einer halbfesten Masse. In Ligroin ist er fast unlöslich und kann unbeschadet seines festen Aggregatzustandes damit ausgewaschen werden. Ein derartig gereinigtes Product wurde analysirt.

Angewandt 0,1783 g, gefunden 0,0613 g H_2O und 0,3362 g CO_2.

Berechnet für $C_{18} H_{16} (NO_2)_4$:		Gefunden:
C	51,92	51,42
H	3,84	3,82

Wie man sieht, stimmen die erhaltenen Zahlen ungefähr für die Annahme, dass vier Nitrogruppen eingetreten

sind. Doch ist bei einer derartig umfassenden Einwirkung der Salpetersäure eine gleichzeitige Oxydationswirkung nicht ausgeschlossen, welche erst durch Bestimmung des Stickstoffgehalts hätte constatirt werden können. Bei den unerquicklichen Eigenschaften der Substanz, welche keine Garantie für ihre vollkommene Reinheit boten, wurde von einer solchen abgesehen.

Der Versuch einer Amidirung, der mit Zinn und Salzsäure ausgeführt wurde, lieferte eine gleichfalls amorphe Base, welche auf Zusatz von Kalilauge aus der Lösung ihrer Chlorwasserstoffverbindung in braunen Flocken ausfällt, die sich in Salzsäure wieder klar lösen. Aus ihrer sauren Lösung scheiden sich beim Zusatz oxydirender Substanzen, z. B. Chlorkalk, gelbe Flocken ab.

Rauchende Schwefelsäure löst Methronol bei gelindem Erwärmen. Durch Eintragen in Wasser und Neutralisiren mit Baryumcarbonat wurde ein Baryumsalz erhalten, welches in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich war und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Genau nach den Vorschriften von E. Erdmann für Bromirung des Distyrols[1] wurde Methronol in Schwefelkohlenstoff, Aether oder Chloroform gelöst, und die berechnete Menge Brom, mit demselben Lösungsmittel verdünnt, zugesetzt. Entfärbung trat binnen kurzer Zeit ein, doch nie ohne Bromwasserstoffentwickelung. Das Product war halbflüssig.

Oxydation des Methronols.

Interessantere Resultate lieferte die Oxydation des Methronols. 3 g Methronol wurden mit einem Gemisch von 20 ccm Schwefelsäure, 40 ccm Wasser und 25 g Kaliumbichromat im Kolben mit Rückflusskühler erhitzt. Es entwich

[1] Ann. Chem Pharm. **216**, 190.

Kohlensäure und machte sich ein intensiver Geruch nach Acetaldehyd bemerkbar. Nach einstündigem Kochen schien die Reaction beendet. Es hatte sich eine harte, grüne Chromverbindung gebildet; ausserdem schied die Lösung beim Erkalten eine kleine Menge weisser Kryställchen vom Habitus und Schmelzpunct der Benzoësäure ab. Um eine durch den Geruch sich verratende Fettsäure von anderen Oxydationsproducten zu trennen, wurde abfiltrirt und die Lösung sowie die Chromverbindung für sich untersucht.

A. Untersuchung der Lösung.

Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt und mit Wasserdämpfen destillirt. Die übergehende Säure wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt, filtrirt und zur Trockene eingedampft. Der restirende bedeutende Rückstand, welcher aus einer lockeren, schneeweissen Salzmasse bestand, wurde nochmals gelöst, filtrirt und mit einer Lösung von Silbernitrat versetzt. Das ausgefallene Silbersalz wurde nach Umkrystallisation aus heissem Wasser zu einer Silberbestimmung verwandt.

Angewandt 0,2629 g des bei 100° getrockneten Salzes; gefunden 0,1687 g Ag.

Berechnet für $C_2 H_3 O_2 Ag$:	Gefunden:
Ag 64,67	64,17.

Die flüchtige Fettsäure ist somit Essigsäure. Der etwas zu gering gefundene Silbergehalt hat wohl seinen Grund in einer Verunreinigung mit Benzoësäure[1], deren völlige Entfernung schwer zu erreichen ist. An eine irgendwie erhebliche Beimengung höherer Fettsäuren ist nicht zu denken, da schon das Silbersalz der Propionsäure nur 59,7 % Ag verlangt. — Im Rückstande der Destillation mit Wasserdampf war kein organischer Körper vorhanden.

[1] Siehe folgende Seite.

B. Untersuchung der unlöslichen Chromverbindung.

Die bei der Oxydation abgeschiedene Chromverbindung wurde durch abwechselndes wiederholtes Kochen mit Salzsäure (conc. Salzsäure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) und mit einer Lösung von Natriumcarbonat aufgeschlossen. Die Säuren der Chromverbindung gingen dabei allmählich in Lösung, und es restirte ein gelber, harziger Rückstand.

1. Säuren der Chromverbindung.

Die salzsauren Lösungen wurden vereinigt und mit Aether ausgeschüttelt; die alkalischen Lösungen wurden angesäuert und ebenfalls mit Aether extrahirt. Alles vom Aether aufgenommene wurde sodann vereinigt und mit Wasserdämpfen destillirt.

Eine flüchtige Säure ging über, eine andere blieb zurück.

a) Flüchtige Säure.

Die übergegangene Säure wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt, eingedampft, und das entstandene Calciumsalz zur Krystallisation gebracht. Da die so erhaltenen Krystalle noch undeutlich waren, wurde daraus die Säure gefällt, und dieselbe aus Wasser umkrystallisirt. Sie schmolz bei 120° und glich in Form und Geruch durchaus der Benzoësäure. Die Säure wurde wiederum in das Kalksalz verwandelt, welches nunmehr in den characteristischen Formen des benzoësauren Kalks krystallisirte und sich durch die Analyse als solcher erwies.

0,3347 g der lufttrockenen Substanz verloren, bei 140° getrocknet, 0,0527 g H_2O.

Berechnet für $(C_7H_5O_2)_2Ca + 3H_2O$:		Gefunden:
$3H_2O$	16,07	15,75
Ca	11,90	11,87

Die mit Wasserdämpfen flüchtige Säure war somit Benzoësäure.

b) Nicht flüchtige Säure.

Der Rückstand der Destillation bestand aus einer in Wasser schwer löslichen Säure, die zunächst durchaus keine Neigung zeigte zu krystallisiren. Sie wurde in das Calciumsalz verwandelt, welches ausserordentlich leicht in Wasser und auffallend leicht in kaltem absolutem Alkohol löslich war. Letzteres Verhalten diente zur Reinigung der Säure. Die Lösung des Calciumsalzes wurde zur Trockene verdampft, wobei das Salz als farbloser Gummi hinterblieb. Derselbe wurde mit kaltem Alkohol einige Zeit digerirt, wobei nur eine geringe Menge von Verunreinigungen zurückblieb, filtrirt, und nach dem Verdunsten des Alkohols und Lösen in Wasser die Säure daraus gefällt. Dieselbe schied sich anfangs flüssig ab, erstarrte jedoch schnell krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Wasser erhält man sie in grossen, wasserhellen, stark glänzenden Prismen, welche Krystallwasser enthalten und dasselbe beim Stehen im Exsiccator, schnell beim Erhitzen auf 100°, verlieren, indem sie ein verwittertes Aussehen annehmen. Die Säure schmilzt unter Wasser; der Schmelzpunct der getrockneten Säure dagegen liegt bei 127°.

Die Analyse ergab die Formel $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$.

0,2484 g der lufttrockenen Krystalle gaben bei 100° 0,0176 g H_2O ab.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_3 + H_2O$:	Gefunden:
H_2O 7,38	7,08

0,2216 g der bei 100° getrockneten Säure gaben 0,0936 g H_2O und 0,6054 g CO_2.

Berechnet:	Gefunden:
C 74,34	74,51
H 4,43	4,69

Die Säure hat somit die Zusammensetzung der Benzoylbenzoësäuren und stimmt in allen ihren Eigenschaften

so vollständig mit der von Zincke entdeckten und von Plaskuda genau beschriebenen[1] Orthobenzoylbenzoësäure überein, dass ihre Identität mit dieser Säure nicht dem geringsten Zweifel unterliegen kann. Sie ist das Hauptproduct der Oxydation und entsteht in so namhafter Menge, dass diese Methode vielleicht mit Vorteil zu ihrer Darstellung benutzt werden kann. Zur Reinigung kann ausser dem Kalksalz auch das in Wasser ziemlich schwer lösliche Ammoniumsalz verwandt werden.

2. Ungelöster Rückstand der Chromverbindung.

Wie bereits bemerkt, war durch die alternirende Behandlung mit Salzsäure und Natriumcarbonat die Chromverbindung vollkommen zersetzt. Es blieb jedoch ein chromfreier, aus organischer Substanz bestehender Rückstand von honiggelber Farbe und halbweicher Beschaffenheit. Die letztere verdankte er einem Gehalt an unverändertem Methronol, welches sich der Oxydation entzogen hatte und durch Destillation mit Wasserdampf isolirt werden konnte.

Der Rückstand wurde in wenig heissem Eisessig gelöst, worauf beim Erkalten gelbe Nadeln sich ausschieden. Durch Umkrystallisation aus demselben Lösungsmittel wurde der Körper in prächtig glänzenden, hellgelben Nadeln erhalten, welche alle Eigenschaften des Anthrachinons besassen. Sie schmolzen bei 275° und gaben mit Natronlauge und Zinkstaub die so charakteristische Anthrachinon-Reaction.

Ein anderer Körper war in diesem Rückstande nicht nachzuweisen.

Somit sind, um es kurz zusammenzufassen, Orthobenzoylbenzoësäure, Essigsäure, Benzoësäure, Kohlensäure und Anthrachinon die Oxydationsproducte des Methronols; die Reihenfolge der Namen dürfte der Menge, in welcher sie sich bilden, entsprechen.

[1] Ber. **7**, 988.

Die bei der Oxydation des Methronols erhaltenen Resultate, durch welche dasselbe eine augenscheinliche Analogie mit dem von Fittig aus der Isatropasäure dargestellten Atronol[1] zeigte, legten die Vermutung nahe, dass die Phenylmethacrylsäure sich analog der Atropasäure leicht werde polymerisiren lassen — ein Gedanke, der durch den Hinblick auf die mit so grosser Leichtigkeit sich polymerisirende Methacrylsäure noch an Wahrscheinlichkeit gewann.

Dennoch schlugen die in dieser Absicht gemachten Versuche fehl. Weder durch tagelanges Kochen mit Wasser, noch durch Kochen mit Salzsäure, noch durch Erhitzen für sich im verschlossenen Kölbchen wurde die Phenylmethacrylsäure wesentlich verändert: sie zeigte sich in hohem Grade beständig, wie sie ja auch von verdünnter Schwefelsäure viel langsamer umgewandelt wurde als die Zimmtsäure. Nur beim längeren Erhitzen auf hohe Temperaturen zersetzte sich ein kleiner Theil der Säure unter Bildung eines Kohlenwasserstoffs — vermutlich Methronol.

Doch mag hier noch eine von mir beobachtete, aber nicht weiter untersuchte Umwandlung der Phenylmethacrylsäure erwähnt werden, welche möglicherweise auf der Bildung einer polymeren Säure beruht. Phenylmethacrylsäure löst sich unschwer in conc. Schwefelsäure. Lässt man die Lösung im Uhrglas an feuchter Luft stehen, so scheiden sich Krystalle einer neuen Säure ab.

Schlussbetrachtungen über Phenylmethacrylsäure und Methronol.

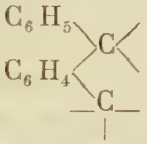
Das Verhalten der Phenylmethacrylsäure ist somit von dem der Zimmtsäure wesentlich verschieden. Während die letztere ausser Distyrol eine polymere, beständige Säure liefert, erhält man aus Phenylmethacrylsäure nur Methronol,

[1] Ann. Chem. Pharm. **206**, 46.

welches sich seinerseits wieder durchaus anders verhält, als das Distyrol.

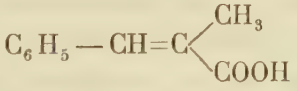
Vielmehr zeigt dasselbe in seinen Oxydationsproducten eine auffallende Aehnlichkeit mit dem von Fittig durch trockene Destillation der Isatropasäure erhaltenen Atronol[1]; während im Gegensatze dazu aus der Phenylmethacrylsäure sich nicht auf dieselbe Weise polymere Säuren erhalten liessen wie aus Atropasäure.

Die als Hauptproduct bei der Oxydation des Methronols auftretende Orthobenzoylbenzoësäure macht das Vorhandensein des Atomcomplexes



im Molekül des Methronols in hohem Grade wahrscheinlich; ein solcher würde auch die nebenbei stattfindende Anthrachinon-Bildung zur Genüge erklären, da dasselbe auch bei der Oxydation des Orthobenzyltoluols auftritt[2] und mit grosser Leichtigkeit durch Wasserabspaltung aus Orthobenzoylbenzoësäure entsteht[3].

Für die Phenylmethacrylsäure ist die von Fittig[4] aufgestellte Formel:

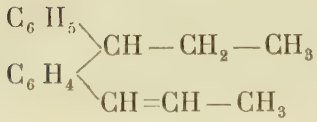


durch die von Conrad und Bischoff[5] gelieferte Beweisführung zur Genüge festgestellt. Danach hätte man für das Methronol, wenn man die Annahme eines nur zweiwertig

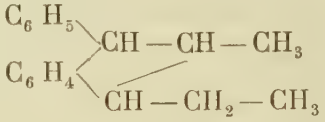
[1] Ann. Chem. Pharm. **206**, 46.
[2] Ber. **7**, 18.
[3] Ber. **7**, 578.
[4] Ann. Chem. Pharm. **195**, 171.
[5] Ann. Chem. Pharm. **204**, 184.

fungirenden Kohlenstoffatomes in seinem Molekül ausschliesst, zwischen folgenden Formeln die Wahl:

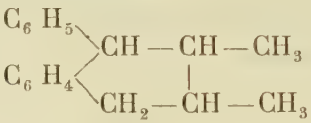
I.



II.



III.

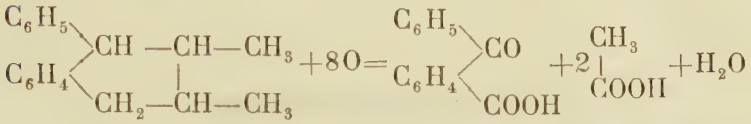


Nach Formel I wäre Methronol ein ungesättigter Kohlenwasserstoff. Dies ist unwahrscheinlich, da kein Bromadditionsproduct desselben zu erhalten war. Formel II scheint mir etwas gezwungen; das aus dem Benzolkern verdrängte Wasserstoffatom müsste danach eine weite Wanderung unternehmen.

Acceptiren wir daher als besten Ausdruck unserer Resultate die Formel III, so lässt sich der Vorgang der Methronol-Bildung in folgender Weise auffassen:

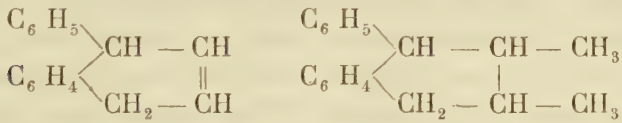
Die ungesättigten Kohlenstoffatome der Seitenkette lockern die Bindung des Wasserstoffatoms in der Orthostellung; indem, hierdurch begünstigt, der Eingriff eines zweiten Moleküls in den Benzolkern erfolgt, bemächtigt sich das nächstgelegene Kohlenstoffatom des disponibel gewordenen Wasserstoffs, und durch gegenseitige Verkettung der beiden Kohlenstoffatome mit den nun noch ungesättigten Valenzen kommt jene ringförmige Bindung von sechs Atomen zu Stande, welche für den Kohlenstoff in so hohem Grade charakteristisch ist. – Es wäre interessant, zu untersuchen, ob bei vorsichtiger Oxydation des Methronols vielleicht ein derartiger Ring unzerstört bliebe.

Bei einer solchen Formel würde die auffallend grosse Menge von Essigsäure, welche bei der Oxydation auftritt, leicht verständlich sein :



Allerdings wäre die Bildung von Benzoësäure nicht so leicht zu verstehen; da ich aber ihr Auftreten durch Wiederholung des Oxydationsprocesses mit sehr sorgfältig gereinigtem, ganz constant siedendem Methronol sicher constatirt habe, hat man wohl die Bildung von Benzoësäure und Kohlensäure einer anfänglichen, zu energischen und daher zerstörenden Wirkung des Oxydationsgemisches zuzuschreiben.

Vergleichen wir zum Schlusse noch unsere für das Methronol gewonnene Formel mit der von Fittig[1] für das Atronol aufgestellten :



Atronol. Methronol.

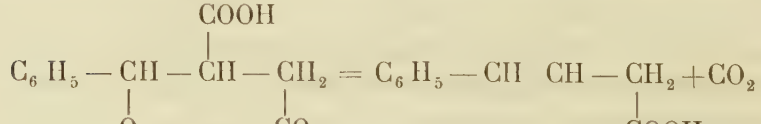
so ständen diese beiden Kohlenwasserstoffe demnach in der nächsten Beziehung, und das Methronol wäre als ein Dimethylhydroatronol aufzufassen.

[1] Ann. Chem. Pharm. **206**, 66.

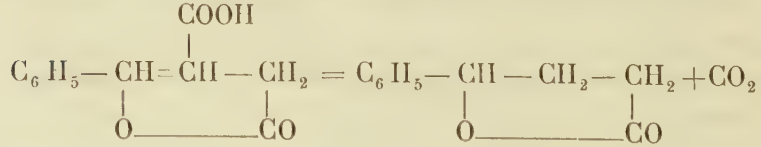
II. Phenylisocrotonsäure.

Da sich Atropasäure, Zimmtsäure und Phenylmethacrylsäure in ihren Condensationsproducten wesentlich verschieden gezeigt hatten, schien es von Interesse, auch die der Phenylmethacrylsäure isomere Phenylisocrotonsäure in dieser Hinsicht näher zu untersuchen.

Diese Säure wurde zuerst von Perkin[1] aus Benzaldehyd, Bernsteinsäureanhydrid und bernsteinsaurem Natrium dargestellt. H. W. Jayne, der sie näher untersuchte[2], ersetzte mit grossem Vorteil das Bernsteinsäureanhydrid durch Essigsäureanhydrid, wandte zugleich weniger hohe Temperatur an und erhielt dabei als Hauptproduct Phenylparaconsäure und nur wenig Phenylisocrotonsäure. Ferner zeigte er, dass die Phenylparaconsäure beim Erhitzen mit Leichtigkeit Phenylisocrotonsäure giebt:



während sich gleichzeitig etwas Phenylbutyrolacton bildet:



[1] Journ. of Chem. Soc. 1877, **1**, 394.

[2] Ann. Chem. Pharm. **216**, 98.

Es handelte sich also zunächst um die Darstellung der Phenylparaconsäure.

160 g bernsteinsaures Natrium, welches sorgfältig bei 140° getrocknet war, wurde mit 100 g Benzaldehyd und 120 g Essigsäureanhydrid in einem mit dünnem, langem Rohre versehenen Kolben im Paraffinbade auf 125—130° 4—5 Stunden erhitzt. Das Gemisch nahm bald eine zähe Beschaffenheit an. Nach einiger Zeit — einmal erst nach zwei Stunden — trat eine heftige Reaction ein. Die Masse färbte sich plötzlich braun und schäumte unter Kohlensäure-Entwicklung auf, so dass durch Herausnehmen aus dem Bade die Reaction gemässigt werden musste, um eine Verstopfung des Luftrohres zu verhindern.

Die von Jayne angegebene Temperatur von 125—130° erwies sich durchaus als die zweckmässigste. Auf dem Wasserbade verlief der Process viel langsamer, und es war keine so gute Ausbeute zu erreichen. Bei gewöhnlicher Temperatur tritt die Reaction gar nicht ein; aus einer Mischung in den oben angegebenen Verhältnissen, welche über 3 Monate im gut verkorkten Kolben gestanden hatte, wurde weder Phenylparaconsäure noch Phenylisocrotonsäure erhalten.

Zur Reingewinnung der Phenylparaconsäure wurde folgender einfache Weg eingeschlagen. Der Kolbeninhalt wurde in eine grosse Porcellanschale gespült, mit viel Wasser versetzt, und die Essigsäure unter öfterem Ersatz des Wassers durch Kochen verjagt.

Innerhalb kurzer Zeit hatten sich die teerigen Producte in halbweichen Klumpen abgeschieden und die nur schwach gelblich gefärbte Lösung konnte abfiltrirt werden. Dieselbe wurde mit Salzsäure sauer gemacht, und nochmals die freigemachte Essigsäure vertrieben. Die Lactonsäure scheidet sich dabei teilweise als erstarrendes Oel, teilweise in Krystallen ab. Dieselben wurden abgesaugt und aus der Mutter-

lauge noch nicht unerhebliche Mengen der Säure durch Ausschütteln mit Aether gewonnen.

Die rohe Säure wurde sodann in Aether gelöst, die Lösung mit etwas Chlorcalcium entwässert, und das doppelte Volumen Schwefelkohlenstoff zugesetzt. Binnen wenigen Secunden erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei von Phenylparaconsäurekrystallen, während Phenylisocrotonsäure in Lösung bleibt. Die Phenylparaconsäure wurde abgesaugt und erwies sich nach ein- bis zweimaliger Umkrystallisation aus Wasser als völlig rein. Der Schmelzpunct lag bei 99°; nach dem Trocknen bei 100° jedoch bei 109°. Jayne giebt für die wasserhaltigen Krystalle die etwas auffällige Formel $4(C_{11}H_{10}O_4) + H_2O$; dieselbe wurde durch eine Wasserbestimmung bestätigt gefunden.

0,4255 g Phenylparaconsäure verloren 0,0101 g Wasser.

Berechnet für $4(C_{11}H_{10}O_4) + H_2O$:		Gefunden:
H_2O	2,14	2,37

Wird die Phenylparaconsäure bei 100° getrocknet und dann aus nicht zu grosser Kugelröhre destillirt, so erhält man Phenylisocrotonsäure zwar nicht quantitativ, aber immerhin in recht guter Ausbeute. Ueber sonstige bei dieser Destillation auftretende Producte ausser dem bereits von Jayne constatirten Phenylbutyrolacton habe ich noch im weitern Verlauf der Arbeit zu berichten.

Das krystallinisch erstarrende Product wird mit Wasser und kohlensaurem Natrium vorsichtig bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und durch Ausschütteln mit Aether von den entstandenen nicht sauren Producten befreit. Nach Ansäuern der von gelöstem Aether durch Erwärmen befreiten Flüssigkeit fällt die Phenylisocrotonsäure als weisse, krystallinische Masse. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus warmem Schwefelkohlenstoff erhält man sie in prachtvollen Krystallen von vollkommener Reinheit, welche bei 86° schmelzen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylisocrotonsäure.

10 g reine Phenylisocrotonsäure wurden mit einer Mischung von 20 ccm conc. Schwefelsäure und 40 ccm Wasser unter Zusatz von einem Stückchen Bimsstein 12 Stunden in lebhaftem Sieden erhalten.

Es tritt keine Trübung ein; auch ein Entweichen von Kohlensäure war nicht zu constatiren. Es resultirte eine dickflüssige Masse, welche beim Abgiessen der Schwefelsäure vollständig an der Kolbenwandung hängen blieb. Dieselbe wurde mit etwas Wasser gewaschen, dann mit Natriumcarbonat behandelt und mit Aether wiederholt ausgeschüttelt.

A. Alkalische Lösung.

Nach dem Abdampfen des gelösten Aethers wurde aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure eine zunächst halbweiche Säure gefällt, welche jedoch bei längerem Auskochen mit Wasser teilweise krystallinisch erstarrte, während ein Teil ölig blieb. Das Wasser hatte ein wenig unveränderte Phenylisocrotonsäure aufgenommen, die nach dem Ausschütteln mit Aether und Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff durch den Schmelzpunkt identificirt wurde; aber nur sehr wenig von dem Reaktionsproduct.

Durch Umwandlung in das Kalksalz, welches in Wasser leicht löslich war und nicht krystallisirt erhalten wurde, Fällen mit Salzsäure, Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton wurden kleine, rein weisse, glänzende Nadeln erhalten, die bei etwa 179° ohne Zersetzung schmolzen und beim Abkühlen sofort wieder krystallinisch erstarrten.

Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung der Phenylcrotonsäure.

I. 0,1702 g bei 120° getrockneter Substanz ergaben 0,0990 g H_2O und 0,4608 g CO_2.

II. 0,1867 g gaben 0,1073 g H_2O und 0,5051 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:		Gefunden :	
		I.	II.
C	74,07	73,83	73,79
H	6,17	6,46	6,39

Die Säure ist schwer löslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff, Aether; leicht in den meisten andern Lösungsmitteln. Brom wird durch sie in Eisessiglösung nicht entfärbt; aber rauchende Bromwasserstoffsäure löst die Säure beim Schütteln auf.

Das Kalksalz scheint in heissem Wasser etwas weniger löslich als in kaltem. Das Silbersalz entsteht als gelblicher, ziemlich lichtbeständiger Niederschlag beim Zusatz von Silbernitrat zur Lösung des Calciumsalzes. Es ist in heissem Wasser mässig löslich und scheidet sich beim Erkalten ab. Ein so dargestelltes Präparat wurde zu einer Silberbestimmung verwandt.

0,1831 g bei 100° getrockneten Salzes gaben 0,0738 g Ag.

Berechnet für $C_{10}H_9O_2Ag$:	Gefunden :
Ag 40,02	40,31

Somit zeigte auch das Silbersalz dieselbe Zusammensetzung wie das entsprechende Salz der Phenylisocrotonsäure.

B. Aetherische Lösung.

Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers eine beträchtliche Quantität eines dünnflüssigen Oeles von aromatischem Geruche. Eine Probe desselben wurde mit einer Lösung von Natriumcarbonat gekocht, wobei sie sich klar löste. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert; sie blieb klar. Nun wurde

erwärmt: schon weit unter 100° erfolgte starke milchige Trübung, und es schieden sich Oeltröpfchen von aromatischem Geruche ab, die nach dem Erkalten flüssig blieben, jedoch nach Zusatz eines minimalen Bruchteiles krystallisirten Phenylbutyrolactons sich momentan in weisse Krystalle verwandelten. — Der erhaltene Körper zeigte somit die so überaus characteristische Reaction eines Lactons. Seine Identität mit Phenylbutyrolacton wurde auf folgende Weise unzweifelhaft nachgewiesen. — Das Oel wurde mit Barytwasser am Rückflusskühler gekocht. Binnen weniger als einer Viertelstunde war dasselbe vollkommen verschwunden. In die noch heisse Flüssigkeit wurde Kohlensäure bis zur neutralen Reaction eingeleitet, vom abgeschiedenen Baryumcarbonat abfiltrirt und auf ein kleines Volumen eingedampft. Nun wurde die Lösung mit Eis gekühlt und angesäuert, worauf ein farbloses Oel ausfiel, welches schnell krystallinisch erstarrte, indem gleichzeitig aus der Lösung sich noch zahlreiche Krystalle abschieden. Dieselben zeigten durchaus das Verhalten der von Jayne[1] dargestellten Phenyloxybuttersäure. Der Schmelzpunkt lag bei 73°. Die Krystallmasse wurde durch Zusatz von etwas mehr Wasser wieder gelöst und erwärmt, worauf plötzlich starke Trübung und Lactonabscheidung stattfand. Durch Abkühlen und Zusatz einer Spur krystallisirten Phenylbutyrolactons erstarrte dasselbe sofort zu einer weissen Krystallmasse, die aus Schwefelkohlenstoff sich beim Verdunsten in prachtvollen Krystallen abschied. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{10}H_{10}O_2$.

0,1801 g Substanz gaben 0,0996 g H_2O und 0,4867 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:		Gefunden:
C	74,07	73,71
H	6,17	6,15

[1] Ann. Chem. Pharm. **216**, 105.

Das neutrale Product der Einwirkung der Schwefelsäure war somit Phenylbutyrolacton.

Es lag nunmehr nahe zu untersuchen, ob nicht in der vorher beschriebenen Säure ein sekundäres Product der Einwirkung der Schwefelsäure auf das zunächst gebildete Lacton vorläge.

Ein Gramm Lacton wurde mit Schwefelsäure, die genau in der oben angegebenen Concentration gewählt war, 6 Stunden lang gekocht. In der That zeigte sich dasselbe verändert. Es hatte sich in eine dickliche, klebrige Masse verwandelt, deren Lösung in Natriumcarbonat durch Aether nur eine geringe Menge unveränderten Lactons entzogen werden konnte.

Die aus der alkalischen Lösung gefällte Säure war zunächst halbweich und verhielt sich genau wie die aus Phenylisocrotonsäure gewonnene. Sie gab ein leicht lösliches Calciumsalz und wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren in Krystallen gewonnen, welche bei 175° schmolzen.

Dieses Resultat führte andererseits zu der Entdeckung, dass sich Phenylcrotonsäure durch Erwärmen mit Schwefelsäure von der richtigen Concentration in wenigen Secunden ganz glatt und quantitativ in das Lacton überführen lässt. Nur liegt die Schwierigkeit in dem glücklichen Treffen der geeigneten Concentration. Je nach der verschiedenen Verdünnung der Schwefelsäure ist nämlich die Einwirkung derselben so ungemein verschieden, und die Anzahl der dadurch aus Phenylcrotonsäure entstehenden Körper scheint eine so ausserordentlich grosse zu sein, dass dieses Thema in vorliegender Arbeit durchaus noch nicht erschöpft werden kann. So wurde beispielsweise aus 5 g Phenylcrotonsäure, 20 ccm Schwefelsäure und 30 ccm Wasser (statt 40 ccm) durch 8 stündiges Kochen eine feste Masse erhalten, welche hauptsächlich aus einer in Lösung prachtvoll violett fluorescirenden amorphen Säure bestand, die bei ca. 100° erweichte,

und die ein in Wasser sehr schwer lösliches Calciumsalz bildete. Nebenbei entstand in ganz geringer Menge ein neutraler, in hellgelben Tafeln krystallisirender Körper, der ein Kohlenwasserstoff zu sein schien. — Bei Anwendung concentrirter Schwefelsäure scheint die Reaction wieder anders zu verlaufen.

Um die besten Verhältnisse zur Darstellung des Phenylbutyrolactons herauszufinden, wurden folgende Versuche im Reagenzglas angestellt.

Phenylcrotonsäure wurde digerirt:

1) mit concentrirter Schwefelsäure. Es erfolgt, ohne dass man zu erwärmen braucht, Lösung zu einer bräunlichen Flüssigkeit, die sich beim Stehen dunkler färbt. Beim Eintragen in Wasser scheidet sich ein in Natriumcarbonat vollkommen löslicher Körper ab. Kein Lacton.

2) mit Schwefelsäure, mit dem gleichen vol. Wasser verdünnt. Die Phenylisocrotonsäure löst sich beim gelinden Erwärmen. Nach erfolgter Lösung wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Lacton und amorphe Säure.

Beim stärkeren Erhitzen tritt starke Trübung ein; amorphe Säure scheidet sich ab, und nach einigen Minuten ist Lacton nur noch in Spuren zu finden.

3) mit einer etwas verdünnteren Säure. Es wurde bis zum Kochen erhitzt. Die Lactonbildung war vollständig und quantitativ.

4) mit Schwefelsäure, mit dem doppelten vol. Wasser verdünnt. Nachdem einige Minuten gekocht war, wurde eine reichliche Ausbeute an Lacton, daneben aber die oben näher beschriebene mit Phenylisocrotonsäure gleich zusammengesetzte Säure erhalten.

Jedenfalls ist damit eine sehr bequeme Darstellungsweise des Phenylbutyrolactons gegeben. Dieser interessante

Körper ist zuerst von Jayne[1] durch Zersetzung der Phenyl-γ-brombuttersäure dargestellt, dann von Pechmann[2] durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf β-Benzoylpropionsäure erhalten. Meine Darstellung aus Phenylisocrotonsäure hat den entschiedenen Vorzug grösserer Einfachheit.

Synthese des α-Naphtols.

Reine, wasserfreie Phenylparaconsäure liefert, wie oben bemerkt, bei der Destillation im Wesentlichen Phenylisocrotonsäure. Wird jedoch durch Wassergehalt der Lactonsäure und durch Anwendung einer geräumigen Kugelröhre die Destillation verzögert, so findet eine höchst interessante Reaction statt, über welche bereits kurz berichtet worden ist[3]. Löst man das Destillat in Natronlauge, entfernt Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Aether und leitet einen kräftigen Strom von Kohlensäure etwa 30 Minuten durch die alkalische Lösung, so fällt in reichlicher Menge ein weisser, krystallinischer Körper aus, welcher nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser vollkommen rein ist. Aus 20 g wasserhaltiger Lactonsäure wurden so 4—6 g des reinen krystallisirten Körpers erhalten, während die Menge der in Lösung verbleibenden Phenylisocrotonsäure entsprechend geringer gefunden wurde.

Die so erhaltene reine Substanz bildet prachtvolle, lange, biegsame Nadeln vom Schmelzpunkt 94°, die einen phenol-artig aromatischen Geruch und brennenden Geschmack besitzen und sich an Licht und Luft allmählich etwas färben.

Mit Wasserdämpfen ist der Körper ziemlich leicht flüchtig. In Natriumcarbonat ist er nur langsam, in Natronlauge leicht löslich und wird durch Kohlensäure aus

[1] Ann. Chem. Pharm. **208**, 121; **216**, 103.

[2] Ber. **15**, 890.

[3] Ber. **16**, 43.

dieser Lösung unverändert gefällt, was den Körper als ein Phenol characterisirt. Die Elementaranalyse ergab die empirische Formel $C_{10}H_8O$.

I. 0,1667 g Substanz gaben 0,0876 g H_2O und 0,5109 g CO_2.

II. 0,1618 g Substanz gaben 0,0773 g H_2O und 0,4932 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_8O$:		Gefunden:	
		I.	II.
C	83,33	83,58	83,14
H	5,55	5,84	5,39

Die Dampfdichtebestimmung ergab die Moleculargrösse $C_{10}H_8O$.

Berechnet für $C_{10}H_8O$:	Gefunden:
D = 4,99	4,73

Die Bildung des Körpers dürfte demnach nach folgender Gleichung stattfinden:

$$C_{11}H_{10}O_4 = C_{10}H_8O + CO_2 + H_2O.$$

Phenylparaconsäure.

Der Körper zeigte durchaus die characteristischen Eigenschaften des α-Naphtols. Um jeden Zweifel an seiner Identität mit demselben zu beseitigen, wurden folgende Versuche angestellt.

1) Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid. Durch einstündiges Kochen von 1 g meines Phenols mit 1 g Essigsäure-Anhydrid entstand eine bräunliche Flüssigkeit, die beim Stehen über Kalihydrat krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abgepresst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig und aus Alkohol gereinigt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels an der Luft scheiden sich wasserhelle, anscheinend monosymmetrische Tafeln von rhombischer Gestalt ab, welche constant zwischen 43° und 44° schmolzen.

Die neueste Notiz, welche ich über Essigsäure-Naphtol-

Aether gefunden habe, rührt von Miller[1] her. Derselbe hat ihn auf dieselbe Weise aus α-Naphtol dargestellt und giebt an, dass der rohe Aether bei 44°, der ganz reine bei 46° schmelze.

2) Einwirkung von Brom. 0,648 g meines Phenols wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst, und eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff tropfenweise zugesetzt, bis ein Tropfen nicht mehr entfärbt wurde. Aus dem Verbrauch an Brom-Lösung, deren Gehalt an Brom bekannt war, wurde das verbrauchte Brom berechnet.

Verbrauchtes Brom :	Berechnet für $C_{10} H_8 O + 4 Br$:
1,405	1,440

Die Schwefelkohlenstoff-Lösung entwickelte reichlich Bromwasserstoff, und nach dem Verdunsten blieb eine weisse, in seidenglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung zurück. Dieselbe wurde aus heissem Ligroin umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunct 105 $^1/_2$°. Auch aus verdünntem Alkohol lässt sich dieselbe umkrystallisiren, doch beim Stehen in alkoholischer Lösung zersetzt sie sich unter Dunkelfärbung; ebenso wird sie durch kalte Natronlauge, langsam auch durch Natriumcarbonat zersetzt, indem sich zunächst eine violette Färbung zeigt.

Ein Dibromnaphtol, für welches ja unser Bromverbrauch stimmen würde, ist von Biedermann[2] zum Zwecke der Nitrirung dargestellt. Da derselbe den Schmelzpunct zu 111° angiebt und auch eine so grosse Empfindlichkeit des Körpers gegen Alkalien nicht angiebt, so wurden mit einer Probe meines Phenol- und einer Probe des aus Naphtalin gewonnenen α-Naphtols genau nach den Angaben Biedermann's Parallelversuche angestellt. Die beiden Proben verhielten sich genau gleich: auf Zusatz von Brom zu

[1] Ann. Chem. Pharm. **208**, 248.

[2] Ber. **6**, 1119.

einer Lösung in wenig Eisessig trat eine reichliche Krystallisation unter Bromwasserstoffentwickelung ein. Die gebildeten Bromverbindungen schmolzen beide bei $105\,^1/_2{}^\circ$ und zeigten sich mit der oben beschriebenen identisch.

Da sich somit mein Phenol gegen Brom völlig ebenso wie α-Naphtol verhielt, schien es für meine Zwecke unnötig, die entstandene Verbindung näher zu untersuchen.

Endlich wurden mit dem Phenol aus Phenylparaconsäure und mit α-Naphtol noch folgende Parallel-Reactionen im Reagenzglas angestellt, bei denen sie sich völlig gleich verhielten :

1) Eisenchlorid erzeugt eine vollkommen weisse Fällung, welche allmählich in ein schmutziges Grau übergeht.

2) Chlorkalk giebt eine tiefviolette Färbung, die sich schnell wieder verändert.

Die Identität des in Rede stehenden Körpers mit α-Naphtol kann also keinem Zweifel mehr unterliegen.

α-Naphtol ist ein Condensations-Product der zuerst aus der Phenylparaconsäure entstandenen Phenylisocrotonsäure, was durch folgenden Versuch nachgewiesen wurde.

2 g vollkommen reine und wasserfreie Phenylisocrotonsäure wurden im Reagenzglas 10 Minuten lang auf Siedetemperatur erhalten. Die Säure schmolz zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die sich allmählich goldgelb färbte. Gleichzeitig setzten sich an dem oberen Teile des Reagenzglases Wassertröpfchen ab, denen eine Spur eines flüchtigen Kohlenwasserstoffs beigemengt war.

Das Reactionsproduct wurde mit Natronlauge behandelt, und das Ungelöste mit Aether aufgenommen.

In die alkalische Flüssigkeit wurde 30 Minuten lang ein kräftiger Strom von Kohlensäure geleitet, worauf sehr starke Trübung eintrat. Dann wurde gleichfalls mit Aether ausgeschüttelt.

Die beiden Actherauszüge wurden nach Abdestilliren des Aethers in gewogene Schälchen gebracht, im Exsiccator getrocknet und gewogen.

Rückstand I wog 0,24 g.

Rückstand II wog 0,26 g.

Aus der kohlensauren Lösung wurde etwa 1 g unveränderte Phenylisocrotonsäure wiedergewonnen.

Rückstand II wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei nur eine unbedeutende Verunreinigung zurückblieb. Der übergehende farblose Körper erwies sich als vollkommen reines α-Naphtol. Er krystallisirte aus Wasser in Nadeln, die bei 94° schmolzen, und lieferte die characteristischen Reactionen mit Eisenchlorid und mit Chlorkalk.

Dass eine so bedeutende Menge in Natronlauge unlöslicher Substanz entsteht, kann nicht Wunder nehmen, wenn man sich daran erinnert, mit welcher Leichtigkeit sich α-Naphtol beim Erhitzen unter Wasserabspaltung und — bei Luftzutritt — unter gleichzeitiger Oxydation zersetzt. Die grosse Anzahl der auf diese Weise entstehenden Körper, aus der von Merz und Weith[1] Dinaphtylenoxyd, Naphtalin und Dinaphtyloxyd isolirt worden sind, macht es erklärlich, dass aus dem Rückstand I kein reiner Körper erhalten werden konnte.

Bei Destillation von wasserhaltiger Phenylparaconsäure finden diese Zersetzungen im Vergleich zu der bedeutenden Menge des entstehenden α-Naphtols nur in ganz geringem Masse statt. Aus der wasserfreien Lactonsäure dagegen erhält man nur eine kleine Menge von α-Naphtol, und diese ist sehr stark mit derartigen Producten verunreinigt. Das ist auch der Grund, weshalb diese interessante Reaction Jayne entgangen ist.

[1] Ber. 14, 196.

Schlussbetrachtung.

Vergegenwärtigen wir uns kurz noch einmal die Metamorphosen der so höchst reactionsfähigen Phenylisocrotonsäure.

Mit verdünnter Schwefelsäure giebt sie das isomere Phenylbutyrolacton, welches seinerseits wieder in eine polymere Säure übergeht.

Beim Erhitzen für sich condensirt sie sich unter Wasserabspaltung zu α-Naphtol.

Die Bildung des Phenylbutyrolactons scheint nach Versuchen, die Herr Professor Fittig mir mitteilte, eine ganz allgemeine Reaction an die Hand zu geben, nach welcher man Lactone ans ungesättigten Säuren erhalten kann. Dieselbe dürfte ihre Erklärung finden in einer momentanen Anlagerung der Schwefelsäure, wie wir sie bei den Kohlenwasserstoffen der Aethylen-Reihe kennen und zur Darstellung secundärer und tertiärer Alkohole benutzen.

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 = CH - CH_3 \\ + \quad HO \,.\, SO_2 \,.\, OH \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH_2 - CH - CH_3 \\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; H \qquad O \,.\, SO_2 \,.\, OH \end{array}$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 - CH = CH - C_6 H_5 \\ | \\ COOH + HO \,.\, SO_2 \,.\, OH \end{array}\right\} = \begin{array}{l} CH_2 - CH - CH - C_6 H_5 \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \quad\;\; | \\ COOH \; H \quad O \,.\, SO_2 \,.\, OH. \end{array}$$

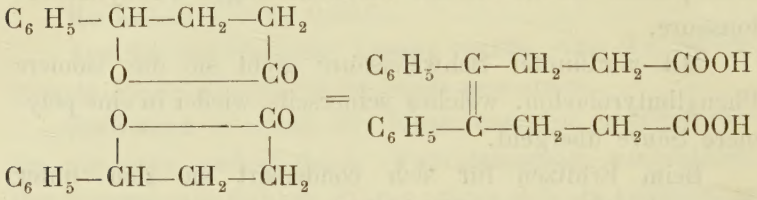
worauf die entstandene gepaarte Säure sich mit Wasser wieder zersetzt:

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 - CH - C_6 H_5 \\ | \qquad\;\; | \qquad\;\; | \qquad\;\; | \\ COOH \quad O \,.\, SO_2 \,.\, OH. \quad CO \text{———} O \end{array} = CH_2 - CH_2 - CH - C_6 H_5 + HO \,.\, SO_2 \,.\, OH.$$

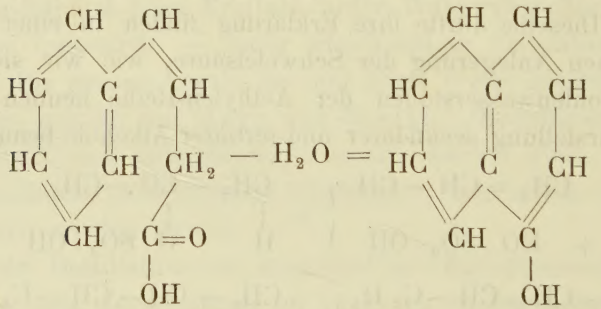
Die Reaction wäre dann der Bildung des Isopropylalkohols aus Propylen und Schwefelsäure analog.

Die aus dem Lacton entstehende Säure wird man als zweibasisch betrachten und ihr das doppelte Molekulargewicht zuschreiben müssen.

Die natürlichste Auffassung des Vorganges wäre danach:



Die Bildung von α-Naphtol aus Phenylisocrotonsäure, die mit so ausserordentlicher Leichtigkeit durch Erhitzen auf Siedetemperatur erfolgt, ist vollkommen analog der von Bæyer und Schillinger[1] ausgeführten Synthese des Phenylanthranols aus Triphenylmethancarbonsäure und wird durch folgendes Schema illustrirt[2]:



Phenylisocrotonsäure. α-Naphtol.

Diese höchst interessante Synthese bestätigt die fast allgemein angenommene Formel des Naphtalins, lässt über die Constitution der Phenylisocrotonsäure keinen Zweifel mehr und liefert einen neuen Beweis für die Annahme, dass die α-Wasserstoffatome des Naphtalins an Kohlenstoffatomen sitzen, die der Verbindungsstelle benachbart sind.

[1] Ann. Chem. Pharm. **202**, 54.

[2] Siehe Ber. **16**, 43.

Lebenslauf.

Der Verfasser vorstehender Untersuchung, Wilhelm Traugott Hugo Erdmann, wurde als Sohn des Superintendenten Erdmann am 8. Mai 1862 zu Pr. Holland in Ostpreussen geboren.

Ich genoss den Unterricht meines Vaters, bis derselbe nach Tilsit versetzt wurde, wo ich die drei obersten Klassen des dortigen Gymnasiums besuchte und nach im Sommer 1879 absolvirtem Abiturientenexamen mit dem Zeugniss der Reife entlassen wurde.

Darauf besuchte ich, um Philosophie, insbesondere Chemie zu studiren, zunächst die Universität Halle, arbeitete im Laboratorium von Prof. Heintz und besuchte ausser dessen Vorlesungen die chemischen und mathematischen Kollegien der Professoren E. Schmidt, Cantor und Oberbeck.

Im dritten Semester begab ich mich nach München, wo mich praktische Uebungen in Professor Bæyer's Laboratorium beschäftigten. Ausserdem hörte ich namentlich die Vorlesungen der Herren Docenten Bæyer, Zittel, E. Fischer und O. Fischer.

Nach weiteren zwei Semestern kam ich nach Strassburg, wo ich meine akademischen Studien unter Leitung der Professoren Fittig, Kundt und Groth fortsetzte, um im siebenten Semester dieselben zum Abschluss zu bringen.

Ausserhalb des Rahmens rein naturwissenschaftlicher Forschung gewährten mir in München die philosophischen